

46-
46-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

• BLACK BORDERS

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

No title available.

Patent Number: DE2907262
Publication date: 1980-09-04
Inventor(s): BENCZUR-UERMOESSY STUTTGART DI
Applicant(s):: DEUTSCHE AUTOMOBILGESELLSCH
Requested Patent: ☐ DE2907262
Application Number: DE19792907262 19790224
Priority Number(s): DE19792907262 19790224
IPC Classification: H01M10/34 ; H01M10/30 ; H01M10/52
EC Classification: H01M10/34
Equivalents:

Abstract

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑤ Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

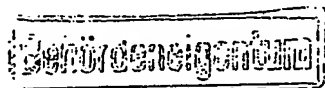
Int. Cl. 2:

H 01 M 10/34

H 01 M 10/30

H 01 M 10/52

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DE 29 07 262 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 29 07 262

⑫

Aktenzeichen:

P 29 07 262.6

⑬

Anmeldetag:

24. 2. 79

⑭

Offenlegungstag:

4. 9. 80

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱ —

⑤4

Bezeichnung:

Geschlossene wartungsfreie Zelle bzw. Batterie

⑦1

Anmelder:

Deutsche Automobilgesellschaft mbH, 3000 Hannover

⑦2

Erfinder:

Benczur-Ürmösy, Dipl.-Chem. Dr., 7000 Stuttgart

DE 29 07 262 A 1

DEUTSCHE AUTOMOBILGESELLSCHAFT mbH

DAUG 74

H a n n o v e r

23.2.1979

Patentansprüche

1. Geschlossene, wartungsfreie Zelle bzw. Batterie mit positiven Nickeloxidelektroden, einem feinporigen, gasundurchlässigen Separator und negativen Metallelektroden mit negativer Lade- und Entladereserve und mit festgelegtem alkalischem Elektrolyten,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die der positiven Elektrode abgewandte Seite jeder negativen Elektrode mit einem in elektrischem Kontakt mit der negativen Elektrode stehenden elektrisch leitenden, grobporigen Gasdiffusionskörper bedeckt ist.
2. Zelle bzw. Batterie nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß der Gasdiffusionskörper aus Kohlefilz, Graphitfilz, vernickeltem oder verkupferten Kohlefilz, Nickelfilz, Kupferfilz oder Stahlfilz gebildet ist.
3. Zelle bzw. Batterie nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß der Gasdiffusionskörper aus Schaumkohlenstoff, aus vernickelten oder verkupferten offenporigen organischen Schaumstoffen oder aus grobporigen Metallsinterkörpern aus Nickel, Kupfer oder Eisen gebildet ist.

4. Zell bzw. Batterie nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die negative Elektrode eine Kadmium-, Kobalt-, Eisen-
oder Zinkelektrode ist.
5. Batterie nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß bei großflächigen Gasdiffusionskörpern in bipolaren
Batterien die Elektrode aus einzelnen, die Fläche optimal
ausfüllenden runden Scheibenzusammengesetzt ist und der Se-
parator über den zwischen den Scheiben vorhandenen Leerräumen
mit Löchern versehen ist.
6. Batterie nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Elektrodenstapel unter Druck gehalten wird, der
senkrecht auf die Elektrodenflächen wirkt.

DEUTSCHE AUTOMOBILGESELLSCHAFT mbH

H a n n o v e r

DAUG 74

23.2.1979

"Geschlossene wartungsfreie Zelle bzw.
Batterie"

Wartungsfreie geschlossene Nickeloxid/Metall-Zellen sind in der Technik bekannt. Weit verbreitet sind geschlossene Nickel/Kadmium-Zellen. Ihre Wirkungsweise beruht darauf, daß die Kapazität der Elektroden so aufeinander abgestimmt ist, daß die Nickeloxidelektrode vor der Kadmiumelektrode den Zustand der Vollladung erreicht. Der an der Nickeloxidelektrode entstehende gasförmige Sauerstoff erreicht durch Poren im Separator die Kadmiumelektrode und wird dort reduziert. An der Kadmiumelektrode kommt es zu keiner Wasserstoffentwicklung, lediglich ein Sauerstoffüberdruck von einigen bar ist bei der Konstruktion der Zelle zu berücksichtigen. Diese Methode der Gasbeseitigung ist unter der Bezeichnung "Sauerstoffzyklus" bekannt geworden. Dabei ist charakteristisch, daß die Zellkapazität von der positiven Elektrode begrenzt wird und die negative Elektrode eine Lade- und Entladere-serve aufweist.

Ein Nachteil von Zellen dieser Bauart ist die Notwendigkeit,

die Elektrolytmenge sehr genau bemessen zu müssen. Der Elektrolyt darf keinesfalls Elektroden und Separator vollständig fluten; da der Vorgang der Sauerstoffreduktion vom Elektrolyten benetzte aber für Sauerstoff zugängliche Poren in der Kadmiuelektrode benötigt. Die verwendeten Separatoren auf der Basis von organischen Fasermaterialien sind oxydationsempfindlich und neigen zum Austrocknen bei Volumenänderungen in den Elektroden, da sie nur eine geringe Rückhaltefähigkeit für den Elektrolyten aufweisen. Aus der Reihe der denkbaren Metallanoden ist lediglich die Kadmiuelektrode in solchen Zellen verwendbar.

Es ist ein Vorschlag bekannt geworden, durch Änderungen im Aufbau der Zelle den Einsatz von feinporigen, oxydationsbeständigen anorganischen Separatoren zu ermöglichen (L.E. Miller, Proceedings of the 11. Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, State Line, Nevada, USA, September 1976, Volume 1, p. 528). Bei diesem Aufbau wird der an der positiven Elektrode entwickelte Sauerstoff einem durch Längsteilung einer Kadmiuelektrode entstandenen Raum zugeführt, wobei dieser Raum durch einen Abstandshalter definiert wird. Da die Sauerstoffreduktion auch hier in den vom Elektrolyten nicht vollständig gefluteten Poren der Kadmiuelektrode stattfindet, ist ein ausreichend schneller Umsatz nur durch Hydrophobierung der Rückseite der Kadmiuelektrode zu erzielen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt daher darin, die bisherigen Mängel zu beseitigen, den Einsatz von feinporösen gasundurchlässigen Separatoren unter schnellem Umsatz von Sauerstoff zu ermöglichen und den Anwendungsbereich

auch auf bisher nicht gängige Elektrodenkombinationen wie Nickel/Kobalt-, Nickel/Eisen- und Nickel/Zink-Zellen sowohl in unipolarer als auch in bipolarer Anordnung zu erweitern.

Diese Aufgabe wird durch die in den Patentansprüchen beschriebene Zelle bzw. Batterie gelöst.

Eine Zelle oder eine mehrzellige Batterie enthält positive Nickeloxidelektroden und negative Metallelektroden mit negativer Lade- und Entladereserve sowie feinporöse gasundurchlässige Separatoren vorzugsweise aus anorganischen Materialien und erfindungsgemäß einenelektrisch leitenden, grobporigen Gasdiffusionskörper. Dabei befindet sich an der der positiven Elektrode zugewandten Seite jeder negativen Elektrode der Separator und auf der anderen Seite der Diffusionskörper. Der Gasdiffusionskörper soll die Rückseite der negativen Elektrode bedecken, da bei nur teilweiser Bedeckung einzelne Bereiche der Elektrode unterschiedliche Ladezustände aufweisen können und die Zelle dadurch schädigen können. Weiterhin muß der Gasdiffusionskörper aus einem elektrisch leitenden Material bestehen und mit der Elektrode vorzugsweise großflächig in elektrisch leitender Verbindung stehen. Die Dicke des Gasdiffusionskörpers soll so bemessen sein, daß eine vollständige und rasche Reduktion des Sauerstoffs möglich ist. Im allgemeinen sollte die Dicke nicht kleiner als $1/4$ der Dicke der negativen Elektrode sein.

Der Gasdiffusionskörper ist vorzugsweise ein Kohlefilz oder Graphitfilz, ein vernickelter Kohlefilz, ein Nickelfilz, Kupferfilz oder Stahlfaserfilz, aber auch metallisierte,

insbesondere vernickelte oder verkupferte offenporige organische Schaumstoffe oder Kohleschaumkörper können eingesetzt werden. Weiterhin ist es möglich, auch großporige Metallsinterkörper aus in der Elektrolytflüssigkeit beständigen Metallen, insbesondere aus Nickel, Kobalt, Kupfer oder Eisen zu verwenden. Die Porosität des Diffusionskörpers soll mindestens 80% betragen, um eine praktisch ungehinderte Strömung von Sauerstoff zu ermöglichen. Die Poren sollen wesentlich größer sein, als alle anderen Poren in den Elektroden und Separatoren, um sie vom Elektrolyten im wesentlichen frei zu halten. Gute Ergebnisse erzielt man mit Diffusionskörpern, deren Porengröße etwa 40 bis 200 μm beträgt.

Bei unipolaren Zellen mit Parallelschaltung der Elektroden entfallen auf jede positive Elektrode zwei negative Elektroden. Die Diffusionskörper befinden sich dann zwischen zwei negativen Elektroden und zwischen den äußeren negativen Elektroden und den Gefäßwänden. Bipolare Batterien mit Reihenschaltung enthalten in der Einzelzelle eine positive und eine negative Elektrode, der Diffusionskörper befindet sich zwischen der negativen Elektrode und der elektrisch leitenden Zellentrennwand.

Die Elektrolytzugabe in die Zellen erfolgt in solcher Menge, daß die Poren der Elektroden und der Separatoren vom Elektrolyten infolge ihrer höheren Kapillaraktivität vollständig erfüllt werden, die erheblich größeren Poren im Diffusionskörper aber im wesentlichen frei bleiben. Ein eventueller geringer Überschuß an Elektrolyt, der von Einwaagetoleranzen herrühren kann, wird von dem grobporigen Körper aufgenommen,

seine Poren dienen auch als Puffervolumen bei Elektrolytvolumenänderungen, die vom Ladezustand der Zelle abhängen. Die Anordnung ist damit wesentlich weniger empfindlich gegenüber der Dosierung der Elektrolytzugabe als Zellen nach dem Stand der Technik.

Zellen, die nach der Beschreibung aufgebaut sind, zeigen ein ausgezeichnetes Ladeverhalten. Bei Überladung mit i_5 erfolgt der Sauerstoffverzehr so rasch, daß lediglich ein Überdruck von wenigen Zehntel bar gemessen wird. Ort der Sauerstoffreduktion ist offenbar der elektrisch leitfähige grobporige Diffusionskörper. Zum Nachweis wurde der Körper gegen einen nichtleitenden Faserfilz am Polypropylen ausgetauscht. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, insbesondere bei gleicher Elektrolytfüllmenge, stieg der Druck beim Überladen kontinuierlich auf 10 bar an, so daß die Ladung abgebrochen werden mußte. Wenn auch die überraschend guten Resultate an den erfindungsgemäßen Zellen noch nicht vollständig gedeutet werden können, besteht eine mögliche Erklärung darin, daß der leitende poröse Körper die Potentiallage der negativen Elektrode annimmt, da elektrischer Kontakt und auch elektrolytische Verbindung durch kapillaraktiv über die innere Oberfläche sich ausbreitenden Elektrolytfilm bestehen. Bei dem Potentialunterschied von mindestens 1 V gegenüber dem Sauerstoffgleichgewichtspotential ist eine schnelle Reduktion möglich.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Bauweise sind zahlreich. Die vollständige Füllung der Elektroden und feinporigen Separatoren mit Elektrolyt erhöht die Ausnützung und die

Kapazität der Elektroden und beeinflusst auch die Belastbarkeit der Zelle günstig. Der Separator kann nunmehr auch aus den besonders dauerhaften oxydationsbeständigen anorganischen Materialien wie Asbest oder Kaliumtitanat bestehen. Selbst bei Dehnung der Elektroden trocknen feinporige Separatoren nicht aus, die Zelle bleibt funktionsfähig. Infolge der Undurchlässigkeit solcher Separatoren für Gase können auch Wasserstoffspeicherelektroden sowie sauerstoffempfindliche Metallanoden wie Kobalt- und Eisenanoden eingesetzt werden. Die Empfindlichkeit letzterer gegenüber Sauerstoff äußert sich darin, daß bei direktem Kontakt dreiwertige inaktive Verbindungen entstehen, die die Leistungsfähigkeit der Zelle herabsetzen. Man kann sogar eine Zinkanode in solchen Zellen verwenden, wobei wegen der hohen Löslichkeit des Zinks im Elektrolyten im Separatorbereich ein zusätzlicher für Zinkationen undurchlässiger Folienseparator eingesetzt wird. An Kadmium- und Kobaltelektroden entsteht bei sachgemäßer Ladung und Lagerung kein Wasserstoff. Dagegen müssen in Zellen mit Eisen- und Zinkanoden Vorkehrungen getroffen werden zur Rückführung von geringen Wasserstoffmengen in den Elektrolyten. Dies geschieht am besten in bekannter Weise mit edelmetallaktivierten Hilfselektroden, die mit den positiven Elektroden elektrisch verbunden sein können.

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Zellen gegenüber herkömmlichen Zellen ist der stark verminderte Überdruck, der sich beim Überladen ausbildet. Die Laderate kann deutlich erhöht werden.

Wenn auch die normale unipolare Zelle, die nach den Vorgaben der Erfindung aufgebaut ist, die beschriebenen Vorteile auf-

weist, treten die Vorteile bei bipolaren Batterien besonders in Erscheinung. Bekanntlich werden bei bipolarem Aufbau lange Stromwege und Ableiterfahnen eingespart. Der Strom fließt über den direkten Weg senkrecht zu den Elektrodenflächen und Zelltrennwänden durch die Batterie, die Spannungsverluste sind minimal. Bei der bipolaren Anordnung übernimmt der leitende großporige Diffusionskörper auch die Kontaktierung der negativen Elektrode zu der Trennwand, die positive Elektrode liegt direkt auf der Trennwand. Guter elektrischer Kontakt erfordert einen geeigneten Anpreßdruck senkrecht zu den Elektrodenflächen. Hierfür wird die Filterpressenbautechnik eingesetzt. Vorteilhafterweise verwendet man in einem solchen Fall einen elastischen Diffusionskörper, z.B. aus Metallfilz, der den Anpreßdruck übernimmt und eventuelle Unterschiede ausgleicht.

Die bipolare Bauweise ermöglicht insbesondere bei Verwendung großflächiger Gasdiffusionskörper den Einsatz von Elektroden, die aus einer Vielzahl besonders einfach herstellbarer scheibenförmiger gepreßter Elektrodensegmente bestehen. Die positive Elektrode enthält neben Nickelhydroxid Nickelpulver als Leitmaterial, als negative Elektrode werden die entsprechenden Metallpulver oder Metalloxidpulver mit Porenbildner und ggf. Leitmaterial wie Graphit, Kupferpulver oder Nickelpulver verarbeitet. Das Pressen erfolgt mit Drücken zwischen 0,5 und 2 kbar. Besonders bevorzugt sind kreisförmige Elektrodensegmente mit 20 bis 60 mm Durchmesser. Je nach der vorgesehenen Kapazität der Batterie wird die entsprechende Anzahl solcher Elektrodensegmente entlang der Trennwände einander berührend ausgelegt. Die Elektroden

beider Polarität innerhalb der Einzelzelle bestehen jeweils aus einer Vielzahl einzelner Preßlinge. Der Separator und der Diffusionskörper werden aus einem Stück gefertigt, der Separator weist aber offene Durchgänge (Löcher) über den freibleibenden Zwickeln zwischen den Elektrodensegmenten gleicher Polarität auf. Der Sauerstoff hat in dieser Anordnung besonders kurze Wege, um gleichmäßig in den Diffusionskörper zu gelangen, dabei ist es selbstverständlich, daß die in der negativen und der positiven Elektrode auftretenden Zwickel einander gegenüberliegen.

Anhand von Beispielen soll die Erfindung näher erläutert werden.

Beispiel 1

Zwei Nickeloxidelektroden mit je 2 mm Dicke und je 100 cm^2 Fläche sowie vier Kadmiuelektroden mit 1,5 mm Dicke und je 100 cm^2 Fläche wurden zu einer Zelle zusammengebaut. Jede Nickeloxidelektrode wurde von je zwei 0,2 mm dicken Asbestseparatoren und je zwei Kadmiuelektroden flankiert. Zwischen den mittleren Kadmiuelektroden und zwischen den äußeren Kadmiuelektroden und den Zellwänden befanden sich insgesamt drei vernickelte Kohlefilze von 2 mm Dicke und je 100 cm^2 Fläche mit einer Porosität von 90%. Die Kapazität der Nickeloxidelektroden betrug 14 Ah gemessen in Halbzellenanordnung im freien Elektrolyten. Die Kadmiuelektroden hatten zusammen eine Kapazität von 25 Ah. Vor dem Zusammenbau wurden die Nickeloxidelektroden vollständig, die Kadmiuelektroden jedoch bis auf eine Restkapazität von 5 Ah entladen.

Das Zellgehäuse wurde so gewählt, daß das Elektrodenpaket unter leichtem Druck stand. In die Zelle wurde soviel 6 M Kalilauge eingefüllt, daß die Elektroden und Separatoren vollständig gefüllt waren. Die Zelle wurde verschlossen und zyklischen Be- und Entladungen unterworfen. Die Kapazität betrug bei der 2 h-Entladung 13,6 Ah, die mittlere Entladespannung war 1,23 V. Der maximale Überdruck während der Ladung mit i_5 erreichte in der Zelle 0,4 bar und überschritt diesen Wert auch bei versuchsweise doppelter Überladung nicht.

Beispiel 2

Eine bipolare Versuchsbatterie wurde mit gepressten Kobalt- und Nickeloxidelektroden gebaut. Zwischen stabilen von Schrauben zusammengehaltenen Endplatten befanden sich drei in Reihe geschaltete Einzelzellen, die durch Nickelbleche voneinander getrennt waren. Beide Elektroden in jeder Zelle wurden aus je acht Preßlingen mit 25 mm Durchmesser zusammengesetzt. Der Asbestseparator mit 0,22 mm Dicke war quadratisch und wies Öffnungen über den freien Zwickeln auf, die jeweils von drei Rundelektroden gleicher Polarität begrenzt waren. An der dem Separator abgewandten Seite der Kobaltelektrode befand sich ein quadratischer Nickelfilzkörper, der den elektrischen Kontakt zu dem Trennblech vermittelte, den Anpreßdruck verteilte, die Reduktion von Sauerstoff bewirkte und als Reservoir für Schwankungen im Elektrolytvolumen diente. Die Batterie wies bei einer einstündigen Entladung eine mittlere Spannung von 3,3 V. auf. Am Ende des Ladens mit i_5 betrug der Überdruck im Gasraum 0,3 bar.

030036/0245